Dialog Results Page 1 of 9

# research Dialog

Direct reduction of iron oxide containing materials - by two-stage fluid bed treatment and circulation of reduction gas

Patent Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG; LURGI METALLURGIE GMBH Inventors: BRESSER W; HIRSCH M; HIRSCH W; HUSAIN R; SAATCI A

Patent Family (10 patents, 9 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 630975	A1	19941228	EP 1994109230	Α	19940615	199505	В
AU 199464795	A	19941222	AU 199464795	A	19940617	199507	Е
DE 4410093	C1	19950309	DE 4410093	A	19940324	199514	E
US 5527379	A	19960618	US 1994261257	A	19940617	199630	E
AU 673921	В	19961128	AU 199464795	Α	19940617	199704	E
US 5603748	A	19970218	US 1994261257	Α	19940617	199713	Е
			US 1996634737	A	19960418		
AU 199670207	A	19970213	AU 199464795	Α	19940617	199715	NCE
			AU 199670207	A	19961015		
EP 630975	B1	19970723	EP 1994109230	A	19940615	199734	E
DE 59403432	G	19970828	DE 59403432	A	19940615	199740	E
			EP 1994109230	A	19940615		
AU 687688	В	19980226	AU 199464795	Α	19940617	199821	NCE
			AU 199670207	Α	19961015		

Priority Application Number (Number Kind Date): DE 4320359 A 19930619; DE 4410093 A 19940324; AU 199670207 A 19961015

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
EP 630975	A1	DE	13	2	
Regional Designated States,Original	BE D	E DK FR G	B NL S	SE	
DE 4410093	C1	DE	7	l	
US 5527379	A	EN	7	1	
AU 673921	В	EN			Previously issued patent AU 9464795

Dialog Results Page 2 of 9

US 5603748	A	EN	8	1	Division of application US 1994261257 Division of patent US 5527379
AU 199670207	A	EN			Division of application AU 199464795
EP 630975	B1	DE	14	2	
Regional Designated States,Original	BE I	DE DK FR	GB NL	SE	
DE 59403432	G	DE			Application EP 1994109230
	-		_		Based on OPI patent EP 630975
AU 687688	В	EN			Division of application AU 199464795
					Previously issued patent AU 9670207

# Alerting Abstract: EP A1

Direct reduction process for iron oxide containing materials and conversion to Fe3C in a two-stage fluid bed treatment. The first stage in a circulating fluid bed system pre-reduces the greater part of the iron content of the charge, with the hourly solids circulation equal to at least five times the weight of the solids content in the fluid bed reactor. The remaining reduction and the partial or complete Fe3C conversion follows in the second stage in a conventional fluid bed. The exhaust gas from the circulating fluid bed has water removed by condensation, is augmented by addition of reducing gases, heated to process temperature and used as fluidising gas for both fluid bed stages. Several process variants are claimed.

USE - Direct reduction of fine particulate iron oxide containing materials.

ADVANTAGE - Improved, economic direct reduction process with conversion to Fe3C.

International Classification (Main): C21B-013/00, C21B-013/14 (Additional/Secondary): C22B-001/10, C22B-005/14

## International Patent Classification

IPC	Level	Value	Position	Status	Version
B011-0008/24	Δ	I		R	20060101

Dialog Results Page 3 of 9

C01B-0031/30 A	I	R	20060101
C21B-0013/00 A	I	R	20060101
C21B-0013/14 A	I	R	20060101
C22B-0005/14 A	I	R	20060101
B01J-0008/24 C	I	R	20060101
C01B-0031/00 C	I	R	20060101
C21B-0013/00 C	I	R	20060101
C21B-0013/14 C	I	R	20060101
C22B-0005/00 C	I	R	20060101

US Classification, Issued: 75436, 75450, 423439, 75436, 75450, 423439, 266172

## Original Publication Data by Authority

### Australia

Publication Number: AU 673921 B (Update 199704 E)

Publication Date: 19961128

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Local application) Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Related Publication: AU 9464795 A (Previously issued patent)

Original IPC: C21B-13/14(A) C01B-31/30(B)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R.I.M.EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R.I.M.EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C)|AU 687688 B (Update 199821 NCE)

Publication Date: 19980226

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Division of application) AU 199670207 A 19961015 (Local

application)

Priority: AU 199670207 A 19961015 (Local application)

Related Publication: AU 9670207 A (Previously issued patent)

Original IPC: C21B-13/14(A) B01J-8/24(B) C01B-31/30(B) C21B-13/00(B) C22B-5/I4(B)

Current IPC: B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C01B-31/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-31/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-33/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-33/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C21B-13/14 (R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/00

(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,A)|AU 199464795 A

(Update 199507 E)

Publication Date: 19941222

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HIRSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W HIRSCH W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Local application)

Page 4 of 9 Dialog Results

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Original IPC: C21B-13/14(A) C01B-31/30(B)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R.I.M.EP,20060101,20051008,C)|AU 199670207 A (Update 199715 NCE)

Publication Date: 19970213

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: H1RSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W

Language: EN

Application: AU 199464795 A 19940617 (Division of application) AU 199670207 A 19961015 (Local

application)

Priority: AU 199670207 A 19961015 (Local application)

Original IPC: C21B-13/14(A) B01J-8/24(B) C01B-31/30(B) C21B-13/00(B) C22B-5/14(B)

Current IPC: B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) B01J-8/24(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C01B-31/00(R.I.M.EP.20060101,20051206,C) C01B-31/30(R.I.M.EP.20060101,20051206,A) C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,A) C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C21B-13/14 (R.I.M.EP.20060101.20051206,A) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051206,C) C22B-5/00 (R.I.M.EP,20060101,20051206,C) C22B-5/14(R.I.M,EP,20060101,20051206,A)

## Germany

Publication Number: DE 4410093 C1 (Update 199514 E)

Publication Date: 19950309

\*\*Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen\*\*

Assignee: Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE (METG)

Inventor: Bresser, Wolfgang, 63762 Grossostheim, DE Hirsch, Martin, Dr.-Ing., 61381 Friedrichsdorf,

DE Saatci, Alpaydin, Dr., 60386 Frankfurt, DE

Agent: Rieger, H., Dr., Rechtsanwalt, 60323 Frankfurt

Language: DE (7 pages, 1 drawings)

Application: DE 4410093 A 19940324 (Local application)

Original IPC: C21B-13/14(A) C22B-1/10(B) C22B-5/14(B)

Current IPC: C21B-13/14(A) C22B-1/10(B) C22B-5/14(B)

Claim: \* 1. Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas, wobei \* a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystem s chargiert werden, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eiseno xide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspensio n im Ruckfuhrzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von F eststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschicht reaktor derart zuruckgeleitet wird, dass innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stundliche Festoffumlauf mindestens das Funffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts betragt, \* b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktio nsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heisses Reduk tionsgas als Fluidisjerungsgas in die klassische Wirbelschicht geleit et wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu <50 % in Fe3C überführt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundargas in den Wirbelschichtreaktor gemass (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Produkt abgezogen wird, \* c) das Abgas aus dem Ruckfuhrzyklon gemass (a) unter den Taupunkt abg ekuhlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, \* d) ein Teilstrom des Abgases abgeführt wird, \* e) der restliche Teilstrom nach einer Regenerierung durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidi sierungsgas in den Wirbelschichtraktor der ersten Reduktionsstufe gem ass (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemass (b) geleitet wird. DE 59403432 G (Update 199740 E) Publicati on Date: 19970828

Dialog Results Page 5 of 9

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG (METG)

Inventor: HI RSCH M HUSAIN R SAATCI A BRESSER W

Language: DE

Application: DE 59403 432 A 19940615 (Local application) EP 1994109230 A 19940615 (Application) Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Related Pu blication: EP 630975 A (Based on OPI patent )

Original IPC: C21B-13/00(A)

Current IPC: C21B-13/00(A)

## **European Patent Office**

Publication Number: EP 630975 A1 (Update 199505 B)

Publication Date: 19941228

\*\*Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen Process for the direct reducing of material containing iron oxide Procede de reduction directe de matieres contenant de l'oxyde de fer\*\* Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG, Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main, DE (METG) Inventor: Hirsch, Martin, Dr., Am Vogelschutz 5, D-61381 Friedrichsdorf, DE Husain, Reze, Heinrich-Heine-Strasse 7, D-61169 Friedberg, DE Saatici, Alpaydin, Dr., Alt-Fechenheim 60, D-60386 Frankfurt am Main, DE Bresser, Wolfgang, Dellwee 17, D-63762 Grossostheim, DE

Language: DE (13 pages, 2 drawings)

Application: EP 1994109230 A 19940615 (Local application)
Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324
Designated States: (Regional Original) BE DE DK FR GB NL SE

Original IPC: C21B-13/00(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R.I,M.EP,20060101,20051008,C)

Original Abstract: So as to achieve the most thorough reduction and carburisation to produce Fe3C in a relatively short time and relatively economically, a two-stage treatment in fluidised beds is carried out. The first stage is carried out in a circulating fluidised bed system, the hourly circulation of solids being at least five times the weight of solid present in the fluidised bed reactor, and the greater part of the iron content of the charge being prereduced. The remaining reduction and the partial or complete conversion into Fe3C are carried out in the second stage in a classical fluidised bed. From the off-gas of the circulating fluidised bed, water is condensed, the gas is refreshed (replenished) by the addition of reducing gases and is heated to the temperature required for the process. A portion of the heated circulating gas is passed into the classical fluidised bed, as a fluidising gas, the other portion of the circulating gas being passed, as the fluidised bed is passed, as the secondary gas, into the fluidised bed reactor of the circulating fluidised bed reactor of the circulating fluidised bed meator of the circulating fluidised bed.

Dialog Results Page 6 of 9

gemaess (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Fe3C enthaltende Produkt abgezogen wird, c) das Abgas aus dem Rueckfuehrzyklon gemaess (a) unter den Taupunkt abgekuehlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, d) ein Teilstrom des Abgases abgefuehrt wird, \* e) der restliche Teilstrom nach emer Aufstaerkung durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisi erungsgas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe gemaes s (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gem aess (b) geleitet wird. | EP 630975 B1 (Update 199734 E)

Publication Da te: 19970723

\*\*Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltende n Stoffen Process for the direct reducing of material containing iron o xide Procede de reduction directe de matieres contenant de l'oxyde de f er\*\*

Assignee: METALLGESELLSCHAFT AG, Reuterweg 14, 60323 Frankfurt am Main, DE (METG) Inventor: Hirsch, Martin, Dr., Am Vogelschutz 5, D-6138 I Friedrichsdorf, DE Husain, Reze, Heinrich-Heine-Strasse 7, D-61169 Friedberg, DE Saatci, Alpaydin, Dr., Alt-Fechenheim 60, D-60386 Frankfurt am Main, DE Bresser, Wolfgang, Dellweg 17, D-63762 Grossosiheim, DE

La nguage: DE (14 pages, 2 drawings)

Application: EP 1994109230 A 19940615 (Local application)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940 324
Designated States: (Regional Original) BE DE DK FR GB NL SE

Origina l IPC: C21B-13/00(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,200601 01,20051008,A) C21B-13/14

(R.I.M.EP.20060101.20051008.C)

Claim: 1. Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen zu Eisenschwamm und Aufkohlung zu Fe3C in einer Wirbelschicht mit Kreislauffuehrung von Reduktionsgas, wobei a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rueckfuehrzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurueckgeleitet wird, dass innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stuendliche Feststoffumlauf mindestens das Fuenffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts betraegt, b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heisses Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt weitgehend in Fe3C ueberfuehrt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundaergas in den Wirbelschichtreaktor gemaess (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Fe3C enthaltende Produkt abgezogen wird, c) das Abgas aus dem Rueckfuehrzyklon gemaess (a) unter den Taupunkt abgekuehlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, d) ein Teilstrom des Abgases abgefuehrt wird, \* e) der restliche Teilstrom nach einer Aufstaerkung durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisi erungsgas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe gemaes s (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gem aess (b) geleitet wird. 1. A method for the direct reduction of iron oxide-containing substances to sponge iron and carburisation to Fe3C in a fluidised bed with circulation of reduction gas, wherein a) in a first reduction stage the iron oxide-containing substances are charged in to the fluidised bed reactor of a circulating fluidised bed system, hot reduction gas as fluidising gas is introduced into the fluidised bed reactor. preliminary reduction of the iron oxides takes place, the suspension discharged from the fluidised bed reactor is largely freed of sol ids in the recycling cyclone of the circulating fluidised bed and the solids separated off are returned into the fluidised bed reactor such that within the circulating fluidised bed the circulation of solids per h our is at least five times the weight of solids located in the fluidise d bed reactor, b) solids from the first reduction stage in a second r eduction stage are passed into a

Dialog Results Page 7 of 9

conventional fluidised bed, hot reduct ion gas as fluidising gas is passed into the conventional fluidised bed, the remaining oxy gen is broken down and the iron content is largely c onverted into Fe3C, the exhaust gas from the conventional fluidised bed is passed as secondary gas into the fluidised bed reactor according to (a) and the product containing Fe3C is withdrawn from the conventional fluidised bed, c) the exhaust gas from the recycling cyclone according to (a) is cooled to below the dewpoint and water is condensed out of the exhaust gas, d) a partial stream of the exhaust gas is removed, \* e) the remaining partial stream, after fortification by the addition of reducing gas and heating as recycle gas is partly passed as fluidis ing gas into the fluidised bed reactor of the first reduction stage according to (a) and partly into the fluidised bed of the second reduction stage according to (b).

## United States

Publication Number: US 5527379 A (Update 199630 E)

Publication Date: 19960618

\*\*Process for a direct reduction of iron oxide containing materials to form Fe3 C\*\*
Assignee: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft (METG)

Inventor: Bresser, Wolfgang Saatci, Alpavdin Husain, Reza Hirsch, Martin, DE

Agent: Dubno, Herbert

Language: EN (7 pages, 1 drawings)

Application: US 1994261257 A 19940617 (Local application) Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

FITOINY, DE 4520559 A 19930619 DE

Original IPC: C21B-13/14(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R.I.M.EP.20060101.20051008.C)

Original US Class (secondary): 75436 75450 423439

Original Abstract: In order to effect a reduction and a carburization to form Fe3 C to the highest possible degree in a relatively short time in an economical process, a treatment in two stages is effected in fluidized beds. The first stage is effected in a circulating fluidized bed system, in which the amount of solids circulated per hour is at least five times the weight of solids contained in the fluidized bed reactor and a major part of the iron content of the charge is pre-reduced. The remaining reduction and the partial or complete conversion to Fe3 C are effected in the second stage in a conventional fluidized bed. Water is condensed from the exhaust gas from the circulating fluidized bed system and that gas is strengthened by an addition of reducing gases and is reheated to the temperature which is required for the process. A part of the reheated recycle gas is supplied as a fluidizing gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed. The exhaust gas from the conventional fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed system.

Claim: 1.A process for a direct reduction of iron oxide containing materials to produce sponge iron and for a carburization to form Fe3 C in a fluidize d bed supplied with a circulating reducing gas, said process comprising the steps of: (a) in a first reducing stage charging the iron oxide containing materials into a fluidized bed reactor of a circulating fluidi zed bed system, supplying hot reducing gas as a fluidizing gas to the f luidized bed reactor, pre-reducing the iron oxides to form reduced iron-containing solids, treating a suspension discharged from the fluidized bed reactor in a recycle cyclone of the circulating fluidized bed system to remove substantially all reduced iron-containing solids, and recycling separated reduced iron-containing solids to the fluidized bed rea ctor in such a manner that the amount of reduced iron-containing solids which are circulated per hour in the circulating fluidized bed system is at least five times the weight of reduced iron-containing solids contained in the fluidized bed reactor. (b) supplying reduced iron-containing solids from the first reducing stage in a second reducing stage to a conventional fluidized bed reactor that is not part of a circulating fluidized bed system, supplying hot reducing gas as a fluidizing gas to the conventional fluidized bed reactor, reacting the reduced iron-containing solids to remove remaining oxygen content and to convert the iron o content

Dialog Results Page 8 of 9

thereof substantially completely to Fe3 C, supplying an exhaust gas from the conventional fluidized bed reactor as a secondary gas to the fluidized bed reactor of step (a), and withdrawing a product which contains Fe3 C from the conventional fluidized bed reactor; (c) cooling the exhaust gas from the recycle cyclone used in step (a) below its dewpoint temperature and condensing water from the exhaust gas; and (drawing off a partial stream of the exhaust gas; and (b) replenishing the remaining partial stream by addition of reducing gas thereto and reheating the replenished partial stream and using same as a recycle gas, a part of which is supplied as a fluidizing gas to the circulating fluidized bed reactor of the first reducing stage employed in step (a) and ano ther part of which is supplied to the conventional fluidized bed reactor that is not part of a circulating fluidized bed system of the second reducing stage employed in step (b) US 5603748 x (Update 199713 E)

Pu blication Date: 19970218

\*\*Process and apparatus for a direct reduction of iron oxide containing materials to form Fe3C \*\*
Assignee: Lurgi Met allurgie GmbH, Frankfurt am Main, DE (LURG-N)

Inventor: Bresser, Wolfga ng, Grossostheim, DE Saatci, Alpaydin, Frankfurt a.M., DE Husain, Reza, Friedberg, DE Hirsch, Martin, Friedrichsdorf, DE

Agent: Dubno; Herbert

Language: EN (8 pages, 1 drawings)

Application: US 1994261257 A 199406 17 (Division of application) US 1996634737 A 19960418

(Local applicatio n)

Priority: DE 4320359 A 19930619 DE 4410093 A 19940324

Related Public ation: US 5527379 A (Division of patent)

Original IPC: C21B-13/14(A)

Current IPC: C21B-13/00(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/00

(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) C21B-13/14(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) C21B-13/14

(R.I.M.EP,20060101,20051008,C)

Original US Class (secondary): 75436 75450 423439 266172

Original Abstract: In order to effect a reduction and a carburization to form Fe3C to the highest possible degree in a relatively short time in an economical process, a treatment in two stages is effected in fluidized beds. The first stage is effected in a circulating fluidized bed system, in which the amount of solids circulated per hour is at least five times the weight of solids contained in the fluidized bed reactor and a major part of the iron content of the charge is pre-reduced. The remaining reduction and the partial or complete conversion to Fe3C are effected in the second stage in a conventional fluidized bed. Water is condensed from the exhaust gas from the circulating fluidized bed system and that gas is strengthened by an addition of reducing gases and is reheated to the temperature which is required for the process. A part of the reheated recycle gas is supplied as a fluidizing gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed. The exhaust gas from the conventional fluidized bed is supplied as a a secondary gas to the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed system.

Claim: 1.A method of reducing a fine-grain iron oxide comprising the steps of: \* (a) feeding a fine-grain iron oxide to a preheater and directly prehe ating said fine-grain iron oxide in said preheater by contact with a combustion gas in a suspension therein, and recovering a preheated fine-grain iron oxide from said suspension in a cyclone; \* (b) introducing said preheated fine-grain iron oxide into a circulating fluidized bed reactor connected to a recycling cyclone for recircul tating particles withdrawn from an upper portion of said circulating fluidized bed reactor whereby a partially reduced particulate product is formed in said circulating fluidized bed reactor whereby a partially reduced particulate product is formed in said circulating fluidized bed reactor fluidized from below and having a length-to-width ratio of at least 2:1 and provided with a plurality of transverse overflow weirs over which solids flow, thereby producing a finally reduced product; \* (d) recovering from said recycle cyclone an exhaust gas and cooling said exhaust gas in indirect heat exchange with a reducing gas consist ing predominantly of 112; \* (e) producing saif reducing gas from at least part of the exhaust gas cooled in step (d) by adding hydrogen

Dialog Results Page 9 of 9

thereto; and \* (f) heating the reducing gas following step (d) by passing the reducing gas through a fuelfired reducing gas areheater and supplying hot reducing gas as fluidizing gas to said horizontally elongated fluidize d bed reactor and to said circulating bed reactor.

Derwent World Patents Index © 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved. Dialog® File Number 351 Accession Number 7345070

DEUTSCHLAND

® BUNDESREPUBLIK ® Patentschrift @ DE 44 10 093 C 1

(61) Int. Ci.6: C 21 B 13/14 C 22 B 5/14 C 22 B 1/10

② Aktenzeichen: Anmeldetag:

P 44 10 093.0-24 24. 3.94

PATENTAMT

Offenlegungstag: Veröffentlichungstag der Patenterteilung:

9. 3.95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber: Metalloesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

Rieger, H., Dr., Rechtsanw., 60323 Frankfurt

@ Erfinder:

Bresser, Wolfgang, 63762 Großostheim, DE; Hirsch, Martin, Dr.-Ing., 61381 Friedrichsdorf, DE; Saatoi, Alpaydin, Dr., 60386 Frankfurt, DE

(B) Für die Beurtellung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: 27 00 427 A1

US-RE 32 247 92 02 B46 A1 wo

(A) Verfahren zur Direktreduktion von Elsenoxide enthaltenden Stoffen

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltanden Stoffen in Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas,

a) die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in eine zirkulierende Wirbelschicht chargiert werden, heißes Reduktionsges als Fluidisierungsges eingeleitet wird, die eus dem Wirbel-Fluidisfarungsges eingeleitet wird, die eus dem vurdun-schichtreaktor ausgatzagene Suspension im Rückführzyklon weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtraaktor zurückgeleitet wird, b) Feststoff in eine klessische Wirbelschicht geleitet wird, heißes Reduktionages als Fluidislerungsgas eingeleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu < 50% in Fe<sub>3</sub>C überführt wird und das Produkt abgezogen

c) ein Teilstrom des Abgases gemäß (a) abgeführt wird, der c) ein teiström des Adgesse gemäß (a) seich einer restliche Teilstrom des Adgesses gemäß (a) sech einer Aufstärkung durch Zugabe von reduzferendem Gas und Aufheizung als Kriellaufigse zum Teil als Fulldieierungsges in die Wirbelschlart gemäß (a) und zum Teil in die Wirbel-schlart gemäß (b) geleitet wird.

44 10 093

# DE 44 10 093 C1

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas.

Bei der Direktreduktion von feinkörnigen, Eisenoxide enthaltenden Stoffen wie Eisenerze, Eisenerzkonzentrate oder Eisenoxide enthaltende Zwischenprodukte mittels reduzierender Gase in einer Wirbelschicht wird ein Eisenschwammprodukt (DRI) erzeugt, das pyrophore Eigenschaften aufweist und deshalb eine Nachbehandlung

Es wurden auch Verfahren zur Direktreduktion solcher Stoffe zu Eisenschwamm und Aufkohlung zu Fe<sub>3</sub>C vorgeschlagen. Das FesC-halige Produkt ist nicht pyrophor und kann ohne Nachbehandlung gelagert und transportiert werden. Außerdem enthält es ausreichend Kohlenstoff für die Reduktion von restlichem Eisenoxid und zur Erzeugung von Wärme für das Einschmelzen des FesC-haltigen Produktes.

Aus der DE-OS 27 00 427 und dem USA-Patent Nr. Re 32247 ist ein Verfahren zur Erzeugung von Fe3C bekannt, bei dem feinkörniges Eisenoxid in einer klassischen Wirbelschicht zu Fe<sub>3</sub>C umgesetzt wird. Als Fluidis-ierungsgas wird ein beißes reduzierendes Gas in die Wirbelschicht geleitet. Das Fluidisierungsgas enthällt H<sub>2</sub>. CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>5</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>5</sub>O. Vorzugsweise wird das Verhältnis zwischen H<sub>2</sub> und den kohlenstoffhaltigen Bestandteilen so eingestellt, daß der Wasserstoff die Reduktion zu metallischem Eisen und der Kohlenstoff die Aufkohlung zu Fe<sub>3</sub>C bewirkt. In diesem Fall fällt als gasförmiges Reaktionsprodukt nur Wasser an, das aus dem Abgas durch Kondensation abgeschieden werden kann. Das Verhältnis von H<sub>2</sub> zu gebildetem Wasser wird zwischen 25:1 und 8:1 gehalten und die Verhältnisse von CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O werden im wesentlichen im Gleichgewicht mit CH4 gehalten. Das Verhältnis von CO zu CO2 soll vorzugsweise zwischen 1:1 bis 4:1 betragen. Die Abgase der Wirbelschicht enthalten 58,3 bis 77% H2, 0,5% N2, 5,2 bis 7,9% CH4, 8,9 bis 21,4% CO, 2.0 bis 6.8% CO2 Rest Wasserdampf, wobei das Fe3C-Produkt 4,35 bis 8,96% C enthalt. Die Temperatur in der Wirbelschicht soll zwischen 482 und 704° liegen, wobei der Bereich zwischen 549 und 632°C besonders günstig ist. Das Abgas wird nach der Abkühlung in einem indirekten Wärmetauscher in einem Wäscher mit Wasser unter dem Taupunkt des Wasserdampfes abgekühlt, wobei der Wasserdampfgehalt weitgehend auskondensiert und gleichzeitig Staub ausgewaschen wird. Das gereinigte Abgas wird in dem Wärmetauscher vorgewärmt, dann in einem Aufheizer weiter aufgeheizt und nach Regeneration durch Zugabe von reduzierenden Gasen im Kreislauf wieder als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor geleitet. Das Fe<sub>3</sub>C-Produkt wird direkt in einen Ofen zur Stahlerzeugung chargiert, dessen Abgas zur Aufstärkung des Kreislaufgases verwendet wird. In einer klassischen Wirbelschicht erfolgt eine sehr schnelle Verteilung von frischem Material im Wirbelschichtbett. Dadurch enthält das ausgetragene Material immer einen Teil von unreagiertem oxidischem Material Außerdem kann der Druckabfall vom Windkasten zum Wirbelbett unterschiedlich sein, so daß eine ungleichmäßige Gasverteilung erfolgt.

Aus der US-PS 5,118,479 ist ein Verfahren bekannt, das die oben beschriebenen Nachteile der normalen klassischen Wirbelschicht vermeiden soll. Nach diesem Verfahren werden im Reaktor der klassischen Wirbelschicht senkrecht und parallel zueinander mehrere Bleche mit Abstand zueinander angeordnet. Jedes Blech ist alternierend an einem Ende mit der Wand des Reaktors verbunden und läßt am andern Ende einen Spalt zur atternierend an einem Linde mit oer wann oer keastons veroumen und aust am auserit zune einem spart zur Wand des Reaktors frei. Dadurch fließt das frisch aufgegeben Material labynitharig vom Eintrag zum Austrag. Das Fluidisierungsgas soll vorzugsweise (in Mol-90) enthalten biz 20%, vorzugsweise 5 bis 10% CO<sub>2</sub> to: 20%, vorzugsweise 20 bis 90.0%, pib 80%, vorzugsweise 30 bis 50% CH, bit 80%, vorzugsweise 30 bis 50% CH, bit 80%, vorzugsweise 30 bis 50% CH, bit 80% vorzugsweise 30 bis 50% big 10% obis 15%, vorzugsweise 20 bis 10% Ng; bis 5%, vorzugsweise 10 bis 20% Wasserdampf. Die Reaktion erfolgt unter einem Druck von 1 bis 3,1 bar, vorzugsweise 1 bis 2,1 bar. Die Temperatur des eingeleiteten Fluidisierungsgases beträgt 500 bis 750°C, vorzugsweise 600 bis 700°C. Die Temperatur im Gasraum über dem Wirbelbett beträgt 500 bis 600°C, vorzugsweise 550 bis 600°C. Das FerC-Produkt wird mit einer Temperatur von 490 bis 710°C. vorzugsweise 550 bis 600°C, ausgetragen. Auch in einer klassischen Wirbelschicht mit den beschriebenen Einbauten herrschen schlechte Reaktionsbedingungen infolge der relativ geringen Geschwindigkeiten. Für eine große Durchsatzmenge ist ein Reaktor mit großem Durchmesser erforderlich, wodurch eine gleichmäßige Gasverteilung noch schwieriger wird.

Aus der WO 92/02646 ist es bekannt, mindestens einen Teil des frischen Materials vor der Aufgabe in die klassische Wirbeischicht in oxidierender Atmosphäre vorzuwärmen. Die Vorwärmung erfolgt auf 500 bis 900°C. Durch die Vorwärmung soll Fe3O4 wenigstens teilweise zu Fe2O3 oxidiert werden, Sulfidschwefel und Wasser entfernt und die Beschickung vorgewärmt werden. Die Reduktion und Aufkohlung des vorgewärmten Materials erfolgt in einer klassischen Wirbelschicht mit der vorstehend beschriebenen labvrinthartigen Führung des Materials

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine möglichst weitgebende Reduktion in relativ geringer Zeit und wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen, wobei ein Produkt mit geringerem Kohlenstoffgehalt gegenüber FeyC erhalten wird.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß

a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurückgeleitet wird, daß innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stündliche Feststoffumlauf mindestens das Fünffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts beträgt, b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbel-

schicht geleitet wird, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu < 50% in Fe<sub>3</sub>C überführt wird, das Abgas aus der klassischen Wirbelschicht als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor gemäß (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Produkt abgezogen wird,
c) das Abgas aus dem Rückführzyklon gemäß (a) unter den Taupunkt abgekühlt und Wasser aus dem Abgas

auskondensiert wird.

d) ein Teilstrom des Abgases abgeführt wird, e) der restliche Teilstrom nach einer Regeneration durch Zugabe von reduzierendem Gas und Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet wird.

Das System der zirkullerenden Wirbelschicht besteht aus einem Wirbelschichtreaktor, einem Abscheider zum Abscheiden von Feststoff aus der aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetretenen Suspension — im allgemeinen einem Rückführzyklon - und einer Rückführleitung für den abgeschiedenen Feststoff in den Wirbelschichtreaktor. Das Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß im Unterschied zur "klassischen Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindli-chen Gasraum getrennt ist, Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Stauraum ist nicht vorhanden, jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ständig ab. Aus dem oberen Teil des Reaktors wird eine Gas-Feststoff-Suspension ausgetragen. Bei der Definition von Betriebsbedingungen über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich folgende Bereiche:

$$0.1 \le 3/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{gg}{g_k - gg} \le 10$$

hzw.

$$0.01 \le Ar \le 100$$
,

wohel

$$Ar = \frac{d_k^3 \cdot g \left( \int k - \int g \right)}{g \cdot y^2} \quad \text{und} \quad$$

$$Fr^2 = \frac{u^2}{g \cdot d_k}$$

sind.

Es bedeuten: u die relative Gasgeschwindigkeit in m/sec

Ar die Archimedes-Zahl

Fr die Froude-Zahl

pg die Dichte des Gases in kg/m3

or die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m3

de den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in in

v die kinematische Zähigkeit in m²/sec

g die Gravitationskonstante in m/sec2

Die Vorreduktion in der zirkulierenden Wirbelschicht erfolgt auf einen Reduktionsgrad von etwa 60 bis 90%. In diesem Bereich wird der vom jeweiligen Reduktionsverhalten des Erzes abhängige optimale Wert in bezug auf die Ausnutzung des Reduktionsgases eingestellt. Die Temperatur im Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht wird auf etwa 550 bis 650° C eingestellt.

Der Teil des Feststoffs, der aus der ersten Reduktionsstufe in die zweite Reduktionsstufe geleitet wird, kann aus der Rückführleitung der zirkulierenden Wirbelschicht oder aus dem Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht entnommen werden. Die Aufgabe des Feststoffs in den Wirbelschichtreaktor der zweiten 65 Reduktionsstule erfolgt auf einer Seite, die 7-Seite des Abzuges des Produktes gegenüberliegt. Die Überführung des Eisengehaltes in < 509k Frego erfolgt in der klassischen Wirbelschicht wird auf etwa 550 bie 50°C eingestellt. Das Abgas der klassischen Wirbelschicht wird auf etwa 550 bie 50°C eingestellt. Das Abgas der klassischen Wirbelschicht wird und er klassischen Wirbelschicht wird betrauf der klassischen Wirbelschicht wird wirden von der klassischen Wirbelschicht wird wirden wirden wirden wirden wir der klassischen Wirbelschicht wird wirden wir

Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkullerenden Wirbelschicht in einer Höhe von bis 30% der Höhe des Reaktors über dem Boden eingeleitet. Des Abgas aus dem Bücktührzyklon der zirkulterenden Wirbelschicht wird soweit abgektliht, daß der Wasserdampfgehalt im Gas auf unter etwa 1,5% gesenkt wird. Die Kühlung erfolgt im allgemeinen in einem Wäscher unner Eindistang von kalter Wasser. Dabei wird geleichzeitig auch 15 restlicher Stude aus dem Gas ausgewaschen. Das Volumen des Teilstroms des Abgases, der abgeführt wird, wird so eingestellt, daß im Kreisbaufgas keine Anricherung von Sticktorff einritt, der mit dem Aufstärkungsgas eingebracht wird. Ak aufstärkungsgas wird im allgemeinen aus Erdgas bergestelltes H, enthaltendes Gas, das auch OO enthalten kann, verwendet. Das aufgestärkte Kreisbaufgas wird vollerer komprimert, aufgeheizr und dann zum Teil in die erste und zum Teil in die zweite Reduktionsstufe geleitet. Der Feststoff kann vor der Aufgabe in den Wirbelschichtvarktor der zirkulierenden Wirbelschicht vorgewürmt werden. Dies geschiebt unter oxidierenden Bedingungen. Wenn der Feststoff aus Magnetit (Pe,O<sub>2</sub>) besteht oder großere Mengen davon enthält, ist eine vorheinge Oxidation zu Hämstür (Pe,O<sub>2</sub>) berötenden.

Die Vorteile der Erfindung bestehen derin, daß der größere Teil der Reduktion in der zirkulierenden Wirbelschicht erfolgt, d.h. in einem Reaktor mit relativ kleinem Durchmesser und ohne Einbauten mit geleinmäßiger Strömung. Durch den sehr guten Stoff- und Wärmeaustauch in der zirkulierenden Wirbelschicht kann die Reaktion mit relativ kurzer Verwilzeit in einer teilenne Einbeit durchgeführt wenden. Die restliche Reduktion und eine mögliche, teilweise Aufkohlung, die eine längere Verweilzeit erfordern, erfolgt in der klassischen Wirbelschicht die jedoch infolge der geringen restlichen Rekktion gegenüber einer vollständigen Reaktion in der klassischen Wirbelschicht wesentlich kleiner gehalten werden kann. Durch die erfindungsgemäße Gas- und erststoffseitige Koppehung der beiden Wirbelschicht wird das Verfahren mit einer parteillen Gegenstromfüh-

rung durchgeführt, wodurch ein höherer Gasumsatz bzw. ein geringerer Gasverbrauch erzielt wird.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß der H<sub>2</sub>-Gehalt im Reduktionsgas erhöht werden kann, wodurch geringer Kreislaufgasnengen für die Reduktion erforderlich sind. Gemilä diesem Verfahren kann die Verweilzeit in der zweiten Reduktionsstufe, die blücherweise etwa neun Stunden bertigt, auf etwa find Stunden verringert werden. Aufgrund der geringerten Menge des Kreislaufgases wird auch die für die Kompression erforderliche Energie entsprechend bis zu 50% eingespart. Das nach der zweiten Reduktionsstufe erhaltene Produkt kann in Drikettierter Form wis Schrott transportiert und chargiert werden. Aufgrund der geringeren Kohlenstoffmenge in dem erhaltenen Produkt, können größere Anteile, bis zu 100% einer Gesamtcharge, um Elektrolichtobegonen einigsgesetzt werden.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindungs besteht derin das 50 bis 30% des Kreitlaufgasse als Fluidisierungsgas in die lassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche Kreitslunfgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zikrulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluidisierungsgase mit einem H-G-chalt von 85 bis 95 V0-19-6 eingestellt werden. Dedurch erfolgt in der zweiten Reduktionsstufe ben hohes Angebot an frischem Reduktionsgas, und der im Abgas der zweiten Reduktionsstufe vorhanden. Det bereit kann in der ersten Reduktionsstufe optimal ausgenatzt werden. Der Kohlenstoffgehalt in dem Produkt nach der zweiten Reduktionsstufe beträgt 0 bis 0,1 Gew.-%b. Der Vorheil dieser erindungsgemäßen Ausgestaltung liegt durin, daß noch höhere Hr-Gehalte um dadurch noch geringere Kreislaufgasnegen verwendet werden. Die Ausgestaltung führ zu einer weiteren Verringerung der Kohlenstoffgehalt und er verten Verringerung der Kreislaufgassen.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß 90 bis 80% des Kreibaufgases ab Fluidisierungsges in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemß 80, geleitet und das restliche Kreitaufgas als Fluidisierungsges in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemß 80, geleitet und die Fluidisierungsges mit einem H-Gehalt von 90 bis 85 vol.-9% eingestellt werden Anch dieser erfindungsgemßen Ausgestaltung wird in wirtschaftlicher Weise, in geringer Zeit ein weitgehend reduzzieres Produkt mit einem Feg-Gehalt von < 90% erhalten, das gut britektiert und leicht ramsportiert werden kann.

Eine vorzugweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die Fluidisierungsgase mit einem Hy-Gehalt von 50 bis 75 Vol.-% eingestellt werden. Mit diesen bevorzugten Maßnahmen wird ein Produkt erhalten, das besonders wirtschaftlich beregstellt und besonders unt briketiert werden kann.

Dies vorzugsweise Ausgestallung der Erfindung besteht darin, daß der Druck in der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) so eingestellt wird, daß der Druck im oberen Teil des Wirbelschichtreaktors der zinkulierenden Wirbelschicht gemäß (a); 1,5 is be an berufg. Das gesamte System der ersten und zweiten Reduktionsstufe steht dabei unter einem entsprechenden Druck, wobei der Druck des Gases vor dem Einrit in die Wirbelschichten entsprechend höher is. Dieser Druckberich ergibt besonders glünstige vor dem Einrit in die Wirbelschichten entsprechend höher is. Dieser Druckberich ergibt besonders glünstige vor dem Einrit in die Wirbelschichten entsprechend höher is. Dieser Druckberich ergibt besonders glünstige vor dem Einrit in die Wirbelschichten entsprechend höher is. Dieser Druckberich ergibt besonders glünstige vor dem Einrit in die Wirbelschichten entsprechend höher ist. Dieser Druckberich ergibt besonders glünstige vor dem Einrit in die Wirbelschichten entsprechend höher ist.

Ergebnisse, obwohl prinzipiell auch mit höherem Druck gearbeitet werden kann.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß die klassische Wirbelschicht gemß (b) in einem Reaktor mit rechteckigem Querschnitt mit einem Verhältnis von Länge zu Breite vom mindestens 2: i und quer angeordneten Überlauf-Wehren für den Feststoff angeordnet ist. Die Überlauf-Wehre sind parallel zu den Schmalsteine des Reaktors angeordnet. Sie erstrecken sich von gasdurchlässigen Boden bis kurz unterhalb der Oberfläche des Wirbelbettes. Der Feststoff fließt von der Eintragsseite über die Wehre zur Austragsseite. Durch die schlanke und lange Form des Reaktors und die Überlauf-Wehre wird eine Reütevermischung von statter reduziertem Feststoff mit weniger reduziertem Feststoff weitgehend vermieden, so daß eine sehr gute Endreduktion und Auffohlung erzielt wird.

Eine Ausgestahung der Erfindung besieht darin, daß die Eisenoxide enthaltenden Stoffe vor dem Einsatz in den Wirbelschichtreaktor der zirkullerenden Wirbelschicht gemäß (a) in einem oder mehreren Suspensions-Wärmeaustausschern vorgewärmt und/oder mit dem Abgas der zirkullerenden Wirbelschicht vorreduziert werden. Das zur Vorreduktion verwendete Abgas wird nach dem Rückführzyklon vor der Kühlung unter den Taupunkt gemäß (e) entgoliert eigenzülichen Vorreduktion gemäß (e) ergibt eine Vorreduktion gemäß

4

# DE 44 10 093 C1

noch bessere Ausnutzung des Reduktionsgases und damit höhere Durchsatzleistung

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfadung besteht darin, daß das gemäß Verfahrensstufe (b) erhaltene Produkt brikertiert, vorzugsweise heß brikettiert wird.

Die Erfindung wird anhand der Figur und der Beispiele näher erläutert.

#### Figur

5

Über Leitung (1) wird das feinkörnige Erz in den Venturi-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (3) wird die Uber Leitung (1) wird das feinkörnige Brz in den Ventun-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (3) wird die Suppension in den Zykion (4) geleitet, wo eine Trennung von Gas und Feststoff erfolgt. Der abgeschiedene Feststoff wird über Leitung (3) in den Ventun-Vorwärmer (6) geleitet. Über Leitung (6) verden die heißen Verbrennungsicht in die Brennkammer (9) geleitet. Über Leitung (6) werden die heißen Verbrennungstrage in den Vernut-Vorwärmer (6) geleitet. Über Leitung (6) werden die heißen Verbrennungsgase in den Vernut-Vorwärmer (6) geleitet. Über Leitung (11) wird die Suspension in den Zyklon (12) geleitet. Des in Trennung von Feststoff und Gas serfolgt. Das Gas wird über Leitung (3) in den venturi-Vorwärmer (2) geleitet. Des Gas aus dem Zyklon (4) wird über Leitung (14) in ein Fülter (15) geleitet, aus dem über Leitung (17) der abgeschiedene Stabu abgeführt wird. Der im Zyklon (12) abgeschiedene Feststoff wird über Leitung (17) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) in den Bunker (18) geleitet, aus dem er über Leitung (19) i den Schneckenförderer (20) abgezogen und von dort über Leitung (21) in den Wirbelschichtreaktor (22) der zirkullerenden Wirbelschicht geleitet wird. Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wird über Leitung (23) die zurunterenaen wirbeischen: geleitet wird. Aus dem wirbeischentreaktor (22) wird über Leitung (23) die Gas-Festisoff-Suppension in den Rickführysklou (29) geleitet. Der abgeschiedene Festisoff wird über Leitung (26) in den Wirbeischichtreaktor (22) zurückgeleitet. Über Leitung (26) wird das Gas zu dem Rickführysklon in den Wärmetzunder (27) geleitet. Des abgeschlicht Gos wird über Leitung (26) in den Währetzung (26) in den Wärmetzung (27) geleitet. den Värmetzung (27) geleitet. den Värmetzung (28) in den State (27) geleitet. den Värmetzung (28) in den Värmetzung (28) i unt varincussente (47) gueutes. Das suggestante Gas varu uver Leitung (23) in een vasterer (27) geleitet, door unter den Taupunkt des Wasserdampfes abgekült und der Wasserdampfeshalt weitgehend enferten. Das gereinigte Gas wird über Leitung (30) in den Wärmetsuuscher (27) geleitet. Über Leitung (31) wird reduzierendes Gas zur Aufstärkung zugemisch. Über Leitung (32) wird des vorgewärmte Reduktionsges in den Anfeizer (33) geleitet und dort auf die für den Prozeiß erforderliche Temperatur aufgeheizt. Das aufgeheizte Gas verläßt den Aufheizer (33) über Leitung (34) und wird zum Teil als Fluidisierungsgas über die Leitungen (35) in den Aumeure (x3) uper Lettung (x3) um wird zum 1ein aus ritudssterlingsges uper die Leitunggeft (x5) ind Wribelschichtssektor (36) der klassischen Wirbelschicht geleitet und zum anderen Teil über Leitung (37) an Erüdssterungsges in dem Wirbelschichtssektor (22) der zirkullerenden Wirbelschicht wird über Leitung (38) Festsoff in den Wirbelschichtssektor (22) der zirkullerenden Wirbelschicht wird über Leitung (38) Festsoff in den Wirbelschichtssektor tor (39) der klassischen Wirbelschicht geleilet. Das staubhaltige Abgas aus dem Wirbelschichtreaktor (36) der klassischen Wirbelschicht wird über Leitung (39) in den Zydon (40) geleitet. Der abgeschiedene Staub wird über Leitung (41) in den Wirbelschichtreaktor (50) zurletzgefflirt und das Gas wird über Leitung (42) als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor (20) der zirkulterenden Wirbelschicht eingeleitet. Aus dem Wirbelschichtreaktor (36) der klassischen Wirbelschicht wird über Leitung (43) das Produkt in die Brikettieranlage (44) geleitet und duer Leitung (47) abgeführt. Über die Leitungen (48) werden Brennstoff und Verbrennungsluit in den Aufheizer (33) geleitet. Die Verbrennungsgase werden über Leitung (49) werden Brennstoff und Verbrennungsluit in den Aufheizer aus dem Kreitslaufgas entfern, der eine Arreicherung von Stickstoff im Kreislaufgas verhindert. tor (36) der klassischen Wirbelschicht geleitet. Das staubhaltige Abgas aus dem Wirbelschichtreaktor (36) der

#### Reispiele

#### Beispiel 1

Über Leitung (1) wurden 61,2 t/h feuchtes Erz mit 7,8% Feuchte dem Venturi-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (7) wurden 1 500 Nm³/h Erdgas und über Leitung (8) 21 000 Nm³/h Luft in die Brennkammer (9) geleitet. Lenting (1) wurden über die Leitung (17) 2.6 vh. Staub abgetrennt. Über die Leitung (21) wurden 1842 vh. auf 500°C vorgewärmtes Err in den Wirbelschichtreaktor (22) der zirkullerenden Wirbelschicht (2WS) geleitet. Der Druck am Austrit aus dem Wirbelschichtreaktor (22) berug 4 bar. Die Reduktionstemperatur betrug 630°C. Der Wirbelschichtreaktor (22) hatte einen Durchmesser von 3 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wurden über Leitung (38) 40,6 t/h vorreduziertes Material mit 70% Metallisierungsgrad in den Wirbelschichtreaktor (36) geleitet. Der Wirbelschichtreaktor (36) hatte eine Länge von 12 m und eine Breite von 4 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (36) wurden über die Leitung (43) 36,8 t/h Produkt mit einem Metallisierungsgrad von 92% in die Brikettieranlage (44) geleitet und dort brikettiert.

Das Produkt hatte einen Kohlenstoffgehalt von 0,05 Gew.-%. Über die Leitung (26) wurden 182 000 Nm²/h

Das Produkt hatte einen Kohlenstorigehalt von dus Gew--n. Oder ub Leitung (co) wurder in der Schalber Abgas mit 1998 h. 1296 Hp.O. und 95% Nj. in den Wärmetauscher (20) geleitet und dorf und 120°C abgekühlt. Das abgekühlte Gas wurde in dem Wascher (23) auf 28°C abgekühlt. Nach Zumischen von 23 000 Nim<sup>2</sup>h Frischen und 100 Nim<sup>2</sup>h Frischen und 100 Nim<sup>2</sup>h Frischen und 100 Nim<sup>2</sup>h Frischen von 100 Nim<sup>2</sup>h Frischen und 1 geleitet. Die restlichen 30% der Gase wurden über die Leitung (37) als Fluidisierungsgas in den Reaktor (22) der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet.

### Beispiel 2

Über Leitung (1) wurden 61,2 t/h feuchtes Erz mit 7,8% Feuchte dem Venturi-Vorwärmer (2) chargiert. Über Leitung (7) wurden 1500 Nm³/h Erdgas und über Leitung (8) 21 000 Nm³/h Luft in die Brennkammer (9) geleitet. Im Filter (15) wurden über die Leitung (17) 2,6 t/h Staub abgetrennt. Über die Leitung (21) wurden 54,2 t/h auf

## DE 44 10 093 C1

500°C vorgewärmtes Erz in den Wirbelschichtreaktor (22) der ZWS geleitet. Der Druck am Austritt aus dem Wirbelschichtreaktor (22) betrug 4 bar. Die Reduktionstemperatur betrug 630°C. Der Wirbelschichtreaktor (22) hat einen Durchmesser von 4 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (22) wurden über Leitung (38) 40,6 t/h vorreduziertes Material mit 70% Metallisierungsgrad in den Wirbelschichtreaktor (36) geleitet. Der Wirbelschichtreaktor (36) hatte eine Länge von 21 m und eine Breite von 4 m.

Aus dem Wirbelschichtreaktor (36) wurden über die Leitung (43) 37,6 1/h Produkt mit 63% metallischem Eisen, 30% Fe<sub>3</sub>C und 6% Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Rest Gangart in die Brikettieranlage (44) geleitet und dort brikettiert. Das Produkt hatte einen Kohlenstoffgehalt von 2,0 Gew.-%. Über die Leitung (26) wurden 311 000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas mit 50% H<sub>2</sub>, nart einen Notietsturigenau voll 20 der 30-40. Gebruig des Eurlung (26) wurden 31 tu DN Hart Aggis mit 20 voll 20 de 86 Hz). 93 hb. 33 hb. CH aund 23 CO + CO jin den Wärmetauscher (27) geleitet und dorn auf 120 °C abgektiblt. Das abgektiblte Gas wurde in dem Wäscher (29) auf 28 °C abgektiblt. Nach Zumischen von 24 000 Nor<sup>3</sup>Nb. 7 Frischgas mit einem H-Gehalt von 390 % 39 °C Hz, 49 °C CO abgektiblt. Nach Zumischen von 24 000 Nor<sup>3</sup>Nb. 14 °C CO abgektiblt. Nach Zumischen von 24 000 Nor<sup>3</sup>Nb. 14 °C CO abgektiblt. Nach Zumischen von 24 000 Nor<sup>3</sup>Nb. 14 °C CO abgektiblt. Nach Zumischen von 24 000 Nor<sup>3</sup>Nb. 14 °C CO abgektiblt. Nach Zumischen von 24 000 Nor<sup>3</sup>Nb. 14 °C CO abgektiblt. Nach Zumischen von 24 °C CO abgektiblt. (27) geleitet und auf 520°C aufgeheizt. Nach weiterer Aufheizung im Aufheizer (33) wurden 70% der Gase in den Reaktor (36) der klassischen Wirbelschicht als Fluidisierungsgas geleitet. Die restlichen 30% der Gase wurden über die Leitung (37) als Fluidisierungsgas in den Reaktor (22) der zirkulterenden Wirbelschicht seleitet.

#### Patentansprüche

- 1. Verfähren zur Direktreduktion von Eisenoxide enthaltenden Stoffen in Wirbelschichten mit Kreislaufführung von Reduktionsgas, wobei
  - a) in einer ersten Reduktionsstufe die Eisenoxide enthaltenden Stoffe in den Wirbelschichtreaktor eines zirkulierenden Wirbelschichtsystems chargiert werden, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, eine Vorreduktion der Eisenoxide erfolgt, die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension im Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht weitgehend von Feststoff befreit und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurückgeleitet wird, daß innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stündliche Festoffumlauf mindestens das Fünffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichts beträgt,
- b) Feststoff aus der ersten Reduktionsstufe in einer zweiten Reduktionsstufe in eine klassische Wirbelschicht geleitet wird, heißes Reduktionsgas als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht geleitet wird, der restliche Sauerstoff abgebaut und der Eisengehalt zu < 50% in Fest überführt wird, das Abgas aus der Massischen Wirbelschicht als Sekundürges in den Wirbelschichtreaktor gemäß (a) geleitet und aus der klassischen Wirbelschicht das Produkt abgezogen wird,
- c) das Abgas aus dem Rückführzyklon gemäß (a) unter den Taupunkt abgekühlt und Wasser aus dem Abgas auskondensiert wird, 35

25

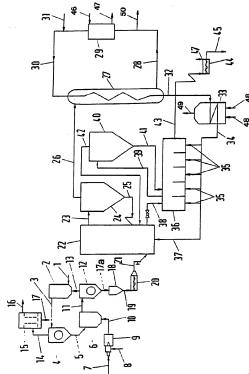
- Aogas aussancement was,
  d) ein Teistrond es Abgasse abgeführt wird,
  e) der restliche Teistrom nach einer Regenerierung durch Zugabe von reduzierendem Gas und
  Aufheizung als Kreislaufgas zum Teil als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtraktor der ersten Reduktionsstufe gemäß (a) und zum Teil in die Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 80% des Kreislaufgases als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche Kreislaufgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluidisierungsgase mit einem H2-Gehalt von 85 bis 95 Vol.-% eingestellt werden.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 80% des Kreislaufgases als Fluidisierungsgas in die klassische Wirbelschicht der zweiten Reduktionsstufe gemäß (b) geleitet und das restliche Kreislaufgas als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) geleitet und die Fluldisierungsgase mit einem H2-Gehalt von 50 bis 85 Vol.-% eingestellt werden.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisierungsgase mit einem H2-Gehalt von 50 bis 75 Vol.-% eingestellt werden.
- Voll-1901/19 (1915) and the first property of the first property o 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Reduktionsstufe in
- der klassischen Wirbelschicht gemäß (b) in einem Reaktor mit rechteckigem Querschnitt mit einem Verhält-nis von Länge zu Breite von mindestens 2 : 1 und quer angeordneten Überlauf-Wehren für den Feststoff
- durchgeführt wird. 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenoxide enthaltenden Stoffe vor dem Einsatz in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht gemäß (a) in einem oder mehreren Suspensions-Wärmetauschern vorgewärmt und/oder mit dem Abgas der zirkulierenden Wirbelschicht vorreduziert werden.
  - 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das gemäß Verfahrensstufe (b) erhaltene produkt brikettiert, vorzugsweise heiß brikettiert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

6

Nummer: Int. Cl.8:

DE 44 10 093 C1 C 21 B 13/14 Veröffentlichungstag: 9. März 1995



408 170/379

This Page Blank (uspto)